

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-149506

(43)Date of publication of application : 05.06.2001

(51)Int.Cl.

A63B 37/00

A63B 37/04

(21)Application number : 11-336998

(71)Applicant : BRIDGESTONE SPORTS CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1999

(72)Inventor : SHINDO JUN

(54) GOLF BALL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a golf ball having good workability, high repulsiveness, an improved initial velocity and an increased distance.

SOLUTION: This golf ball consists of a thermal molding of a rubber composition formed by using a base material rubber containing 10 to 100 mass % polybutadiene which is a polybutadiene containing $\geq 90\%$ cis-1,4 bond and the Mooney viscosity of which is < 50 and in which the ratio M_w/M_n of the weight average molecular weight M_w ($\times 10^4$) to the number average molecular weight M_n ($\times 10^4$) is 2.0 to 4.0 and which is synthesized by using a rare earth element catalyst as an essential component. The rubber composition is compounded with an inorganic filler at ≤ 20 mass parts per 100 mass part base material rubber and is used as the constitution element of the golf ball.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-149506

(P2001-149506A)

(43) 公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード* (参考)

A 6 3 B 37/00
37/04

A 6 3 B 37/00
37/04

S

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-336998

(22) 出願日 平成11年11月29日(1999.11.29)

(71) 出願人 592014104
ブリヂストンスポーツ株式会社
東京都品川区南大井6丁目22番7号

(72) 発明者 進藤 潤
埼玉県秩父市大野原20番地
ブリヂストン
スポーツ株式会社内

(74) 代理人 100079304
弁理士 小島 隆司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ゴルフボール

(57) 【要約】

【解決手段】 シス-1, 4結合を90%以上含有するポリブタジエンであって、そのムーニー粘度が50未満、重量平均分子量 M_w ($\times 10^4$) と数平均分子量 M_n ($\times 10^4$) との比 M_w/M_n が2.0~4.0であり、希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエンを10~100質量%含有する基材ゴムを主成分とし、この基材ゴム100質量部に対し無機充填剤を20質量部以下配合したゴム組成物の加熱成形物を構成要素とすることを特徴とするゴルフボール。

【効果】 本発明のゴルフボールは、加工性に優れ、かつ反発性が高く、初速が向上して飛距離が増大したものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シスー1, 4結合を90%以上含有するポリブタジエンであって、そのムーニー粘度が50未満、重量平均分子量 M_w ($\times 10^4$) と数平均分子量 M_n ($\times 10^4$) との比 M_w/M_n が2.0~4.0であり、希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエンを10~100質量%含有する基材ゴムを主成分とし、この基材ゴム100質量部に対し無機充填剤を20質量部以下配合したゴム組成物の加熱成形物を構成要素とすることを特徴とするゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、加工性が良好で、しかも高反発性を与えるゴム組成物を用いたゴルフボールに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ゴルフボールは、ソリッドゴルフボールと糸巻きゴルフボールに大別されるが、ソリッドゴルフボールにおいては、ワンピースソリッドゴルフボール、ツーピース以上のマルチプルソリッドゴルフボールのソリッドコア、場合によってはスリーピース以上のマルチプルソリッドゴルフボールの中間層やカバーの材料にゴム組成物が用いられている。また、糸巻きゴルフボールにおいては、ソリッドセンター、糸ゴムなどの材料にゴム組成物が用いられている。

【0003】 このようなゴルフボールに使用されるゴム組成物は、一般に高反発性を有することが望まれるが、従来、高反発性ゴム組成物の開発に際しては、ゴム組成物の主成分を構成する基材ゴムとしては、高ムーニー粘度、高平均分子量を与えるものが高反発性の重要な指標とされている。

【0004】 例えば、従来提案されているゴルフボール用ゴム組成物としては、ポリブタジエンとして、ニッケル系触媒及び／又はコバルト系触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度 $[ML_{1+4} (100^\circ C)]$ が70~100であるポリブタジエンに対し、ランタン系希土類元素化合物からなる触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度 $[ML_{1+4} (100^\circ C)]$ が30~90であるポリブタジエン50質量部未満又はニッケル系触媒及び／又はコバルト系触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度 $[ML_{1+4} (100^\circ C)]$ が20~50であるポリブタジエン20~80質量部をブレンドし、ポリブタジエンの総量を100質量部としたもの（特公平6-80123号公報）、シスー1, 4結合を少なくとも80%以上有し、数平均分子量が 4.0×10^4 を超える超高分子量ポリブタジエンゴム5~50質量%及びシスー1, 4結合を少なくとも80%以上有し、数平均分子量 4.0×10^4 未満のポリブタジエンゴム約95~50質量%との溶液混合物から得られた固形ポリブタジエン（特開平

3-151985号公報）、①ランタン系希土類元素化合物系触媒、ニッケル系触媒又はコバルト系触媒のいずれかを用いて得られるシスー1, 4結合を少なくとも40%以上含有し、ムーニー粘度 $[ML_{1+4} (100^\circ C)]$ が50~70のポリブタジエン又は上記ポリブタジエンの触媒が異なるものの混合物60~95質量%、②シスー1, 4結合を少なくとも90%以上含有し、ムーニー粘度 $[ML_{1+4} (100^\circ C)]$ が70~90のポリイソブレン5~40質量%との混合物をゴム成分としたもの（特開平6-190083号公報）、基材ゴムがムーニー粘度 $[ML_{1+4} (100^\circ C)]$ 45~90、数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w) との比 (M_w/M_n) 4.0~8.0、及びシスー1, 4結合を少なくとも80%以上有するポリブタジエンゴムを少なくとも40質量%以上含有するもの（特許第2644226号公報）などがある。

【0005】 ここで、ゴム組成物の加工性は、ゴルフボール製造業者にとっては無視できない重要な問題である。ゴム組成物の加工性能を改善するためには、分子量分布は広い方がよく、またムーニー粘度は低い方がよいとされていたが、通常、分子量分布を広くし、ムーニー粘度を低くすると反発性を落とすものであり、このため上述したように、高ムーニー粘度のポリブタジエンとポリイソブレンとをブレンドしたり（特開平6-190083号公報）、高ムーニー粘度で分子量分布の広いポリブタジエンを用いたり（特許第2644226号公報）、高分子量のポリブタジエンと低分子量のポリブタジエンとをブレンドしたり（特開平3-151985号公報）、低ムーニー粘度のポリブタジエンと高ムーニー粘度のポリブタジエンとをブレンドしたり（特公平6-80123号公報）することにより、反発性と加工性とを両立させることが行われている。

【0006】 しかしながら、更に高反発性を有し、且つ加工性に優れたものが望まれる。

【0007】 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、加工性に優れ、且つ高反発性を与えるゴム組成物を用いることで、製造性が良く、初速度が大きく、飛距離の増大したゴルフボールを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、上述したように、高反発性ゴム組成物の開発に際して、高ムーニー粘度、高平均分子量のものが使用されていたものであるが、必ずしもムーニー粘度が大きなものの、平均分子量が大きなものが満足な結果を与えるとは限らないことを見出し、更に反発性と加工性を両立させることについて検討を重ねた結果、シスー1, 4結合が90%以上であり、かつ分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）が2.0~4.0でムーニー粘度（100℃, ML_{1+4} ）が50未満の希土類元素系触媒を用い

て得られるポリブタジエンを含む基材ゴムに対し、少量の無機充填剤を添加することが加工性と反発性を良好に両立させることを知見した。即ち、ゴム組成物の加工性を改善する方法として、充填剤を比較的多量に配合する方法があり、かかる場合、基材ゴム100部（質量部、以下同じ）に対し無機充填剤を多量に、例えば50部以上添加することにより、ゴム押し出し時の形状を安定化することができるが、反面、ゴム組成物中のゴム分率が低下することによって反発性が低下することが避けられないものであったが、上記ポリブタジエンを基材ゴム成分として使用し、この基材ゴム100部に対し無機充填剤を20部以下、特に10～20部配合することにより、ポリブタジエンの分子量分布が2.0～4.0と低くても、これを混練した際にロールへの巻き付き性が非常に良く、またシート状に加工した場合等のゴムの状態、他の配合成分との分散性が良好で、製造性に優れている上、ムーニー粘度が低くても、上記ゴム組成物が高反発性を有し、このポリブタジエンを含む基材ゴムに無機充填剤を少量配合したゴム組成物を用いることにより、初速が高まり、飛距離の増大を図ることができること、即ち加工性と反発性とを兼備したゴム組成物が得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0009】従って、本発明は、シス-1,4結合を90%以上含有するポリブタジエンであって、そのムーニー粘度が50未満、重量平均分子量 M_w ($\times 10^4$)と数平均分子量 M_n ($\times 10^4$)との比 M_w/M_n が2.0～4.0であり、希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエンを10～100質量%含有する基材ゴムを主成分とし、この基材ゴム100部に対し無機充填剤を20部以下配合したゴム組成物の加熱成形物を構成要素とすることを特徴とするゴルフボールを提供する。

【0010】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明のゴルフボールに用いるゴム組成物は、そのゴム基材として、シス-1,4結合を90%以上含有し、かつムーニー粘度（100℃, ML_{1+5} ）が50未満、好ましくは45以下で、その下限は好ましくは20であるポリブタジエンを使用する。ムーニー粘度が50以上であることは、加工性の点から好ましくない。また、このポリブタジエンは、重量平均分子量を M_w ($\times 10^4$)、数平均分子量を M_n ($\times 10^4$)とした場合、分子量分布 M_w/M_n を2.0～4.0、好ましくは2.3～3.7、より好ましくは2.5～3.5とすることが必要である。 M_w/M_n が2.0より小さいと加工性に劣り、 M_w/M_n が4.0より大きいと反発性の低下を招く。

【0011】この場合、上記ポリブタジエンは、反発性の点から、25℃における5%トルエン溶液の粘度 η (mPa·s)が100以上、特に150以上であり、更に好ましくは200～600であることが好ましい。また、同様に反発性の点から、上記粘度 η と上記 M_w と

が
 $\eta > 5 \times M_w - 150$

の関係を満たすことが好ましい。

【0012】なお、上記 M_w は30～80 ($\times 10^4$)の範囲とすることができる。

【0013】上記ポリブタジエンとしては、市販品を用いることができるが、このうち重合触媒として希土類元素系触媒を用いて形成したものを使用し、中でもネオジウム系触媒を用いて形成したものが好ましい。

10 【0014】なお、ポリブタジエンは、例えば特開平7-268132号公報に記載されている方法などにより、重合後に末端変性剤を反応させて変性したものを使用することができる。

【0015】本発明の基材ゴムにおいて、上記ポリブタジエンは10～100質量%の割合で使用することができる。この場合、その割合は、ゴム組成物をゴルフボールのどこに使用するかということ等に応じて選定し得るが、上記ポリブタジエンが50質量%より少なくてもその効果を発揮することができる。

20 【0016】ここで、上記ポリブタジエン以外のゴム成分としては、他のポリブタジエン、例えば上記従来例に記載されているポリブタジエン、その他ゴルフボールに常用されているポリブタジエン、更にポリイソプレン、スチレンブタジエンゴム、天然ゴム等のジェン系ゴムを使用することができる。

30 【0017】本発明のゴム組成物は、上記基材ゴム以外に、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛等の不飽和脂肪酸の亜鉛塩、不飽和脂肪酸のマグネシウム塩、その他の金属塩やトリエタノールプロパンメタクリレート等のエステル化合物、メタクリル酸等の不飽和脂肪酸などの架橋剤を上記基材ゴム100部に対し好ましくは15～40部の範囲で含有する。

40 【0018】また、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物を上記基材ゴム100部に対して好ましくは0.1～3部の範囲で含有する。更に、必要によりペンタクロロチオフェノール亜鉛塩やジフェニルジスルフィド等の有機硫黄化合物などの加硫剤を基材ゴム100部に対して0.01～5部の範囲で配合することができる。

50 【0019】更に、必要に応じて、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等の老化防止剤、比重調整用等として酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の充填剤を配合することができる。この場合、充填剤の配合量は、本発明においては、基材ゴム100部に対し20部以下、好ましくは10～20部とするものであり、20部より多いと反発性の点で好ましくない。

【0020】上記ゴム組成物は、通常の混練機、例えばバンバリーミキサー、ニーダー、ロール等を用いて混練し、得られたコンパウンドをコンプレッション成形、インジェクション成形等によって所望形状に成形する。こ

とすることができる。

【0021】本発明のゴルフボールは、ワンピースソリッドゴルフボール、ツーピースソリッドゴルフボール、スリーピース以上のマルチプルソリッドゴルフボール、糸巻きゴルフボールとして製造し得るが、本発明に係るゴム組成物は、ワンピースゴルフボール、ツーピース、スリーピース以上のマルチプルソリッドゴルフボールの最内層ソリッドコア、最外層カバーやこれらコアとカバーとの間に形成される中間層のゴム材料として使用することができ、また糸巻きゴルフボールのソリッドセンター、糸ゴムや1層又は2層以上のカバーの材料として使用することができる。

【0022】この場合、上記ゴルフボールの構成は通常の構成とすることができ、例えばソリッドコアは1層又は2層以上の構成、カバーは1層又は2層以上の構成にするなど公知の構成を採用し得、ゴルフ規則に従って直径42.67mm以上、重量45.93g以下に形成することができる。

【0023】

【発明の効果】本発明のゴルフボールは、加工性に優*

	Mw ($\times 10^4$)	Mw/Mn	シス-1,4結合 (%)	ムーニー粘度*	重合触媒	
BR (a)	53	2.8	96	43	Nd	CNB-700 /JSR
BR (b)	59	5.1	98	52	Nd	CB23 /BAYER
BR (c)	63	4.2	96	44	Ni	BR01 /JSR

* ムーニー粘度: ML₁₊₄ (100℃)

なお、BR (a) の η (mPa \cdot s) は260である。

【0029】

成分 (部)	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
BR (a)	100	40	30	—	—	5	30
BR (b)	—	—	—	100	—	—	—
BR (c)	—	60	70	—	100	90	70
アクリル酸亜鉛	34	34	34	34	34	34	34
酸化亜鉛	16.9	16.9	14.5	16.9	16.9	16.9	22
老化防止剤 ¹	1	1	1	1	1	1	1
ジクミルパーオキシサイド	1	1	1	1	1	1	1
コア硬度 (mm) ²	3.3	3.4	3.3	3.5	3.4	3.4	3.3
コア初速 (m/s) ³	+0.35	+0.25	+0.20	+0.10	0	0	+0.05
ボール重量 (g)	45.3	45.3	45.3	45.3	45.3	45.3	45.3
ボール飛距離 (m) ⁴	+3.5	+2.0	+1.5	+0.5	0	0	0
加工性 ⁵	◎	◎	○	○	△	△	○

たものである。

【0024】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0025】〔実施例・比較例I〕表1に示すポリブタジエン (BR) を用い、表2に示す成分をニーダーにて混練した後、155℃、25分にて加圧成形し、直径38.5mmのソリッドコアを作成した。

【0026】このソリッドコアに、カバー材として着色、比重調整されたアイオノマー樹脂 (ハイミラン1605、三井・デュポンポリケミカル社製) を用いて射出成形によりカバーを被覆し、直径42.7mm、重さ45.2gのツーピースソリッドゴルフボールを得た。

【0027】上記ソリッドコアの硬度及び初速、ソリッドゴルフボールの飛距離、更に加工性を測定した結果を表2に示す。

【0028】

【表1】

【表2】

* 1 : 老化防止剤

ノクラックNS-6 / 大内新興化学

* 2 : コア硬度

980 N荷重負荷時のコアのたわみ変形量

数値が大きい程柔らかいことを示す

* 3 : コア初速

公認機関USGAと同タイプの初速度計にて測定

比較例2の値を基準にした時の差で表す

* 4 : ボール飛距離

ロボットマシンにW#1クラブを取り付け、ヘッドスピ 10

ード45 m/sで打撃した時のキャリーを比較例2の値

を基準にした時の差で表す

* 5 : 加工性

ロールへの巻き付き状態、シート状に加工したゴムの状態、薬品の分散状態より判定

(評価) ◎ : とても良い

○ : 良い

△ : 良くない

× : 悪い

【0030】〔実施例・比較例II〕表3に示す成分を 20
ニーダーにて混練した後、155℃、25分にて加圧成形し、直径35.2 mmのインナーコアを作成した。

【0031】このインナーコアに、着色、比重調整されたアイオノマー樹脂（ハイミラン1855、三井・デュポンポリケミカル社製）を用いて射出成形により中間層を被覆して直径38.6 mmのソリッドコアを作成し、更に着色、比重調整されたアイオノマー樹脂（ハイミラン1605、三井・デュポンポリケミカル社製）を用いて射出成形によりカバーを被覆し、直径42.7 mm、重さ45.2 gのスリーピースソリッドゴルフボールを得た。

【0032】上記ソリッドコアの硬度及び初速、ソリッドゴルフボールの飛距離、更に加工性を測定した結果を表3に示す。

【0033】

【表3】

成分 (部)	実施例4	比較例5
BR (a)	100	—
BR (c)	—	100
アクリル酸亜鉛	36	36
酸化亜鉛	18	18
老化防止剤 ¹	1	1
ジクミルパーオキサイド	1	1
コア硬度 (mm) ²	3.0	3.0
コア初速 (m/s) ³	+0.45	0
ボール重量 (g)	45.3	45.3
ボール飛距離 (m) ⁴	+3.5	0
加工性 ⁵	◎	△

* 1 : 老化防止剤

ノクラックNS-6 / 大内新興化学

* 2 : コア硬度

980 N荷重負荷時のコアのたわみ変形量

数値が大きい程柔らかいことを示す

* 3 : コア初速

公認機関USGAと同タイプの初速度計にて測定

比較例5の値を基準にした時の差で表す

* 4 : ボール飛距離

ロボットマシンにW#1クラブを取り付け、ヘッドスピ

ード45 m/sで打撃した時のキャリーを比較例5の値を基準にした時の差で表す

* 5 : 加工性

ロールへの巻き付き状態、シート状に加工したゴムの状態、薬品の分散状態より判定

(評価) ◎ : とても良い

○ : 良い

△ : 良くない

× : 悪い

THIS PAGE BLANK (USPTO)